

STUDI PENGAPLIKASIAN EFEK FOTOKATALIS DARI LAPISAN ZnO:Ag TERHADAP DEGRADASI BAKTERI *E.coli*

Ndaru Adyono, Heri Sutanto dan Iis Nurhasanah

Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Semarang

**E-mail: ndaruadyono@gmail.com*

ABSTRACT

Research in the field of green technology using photocatalyst materials can be a solution to environmental pollution, especially contamination of aquatic bacteria. These materials absorb energy from the sun and form hydroxyl radicals that kill bacteria. Zinc oxide has a high photocatalytic efficiency with E_g 3.3 eV in the range of UV - visible light. ZnO can be modified by addition of silver in order to improve the effectiveness as well as anti-bacterial properties. ZnO:Ag 4% layers prepared with thermal spray coating method with deposition temperature at 250°C and aneling temperature at 450 °C. XRD measurements performed with CuK α radiation with wavelength at 1.54060 Å and the diffraction angle in range 20 ° - 70 °. The diffraction patterns were identified using the Crystallography Open Database (COD) and software QUALX. ZnO (Id 101-1259) phase and metal Ag (Id 151-2487) phase has formed, but there are also silver oxide phase AgO (Id 150-9488) and Ag₂O (Id 150-9684). Crystallite size has been calculated using Debye-Scherrer equation resulted an average value 43.46 nm. The optical properties were measured using a UV-Vis spectrometer in the wavelength range 250-800 nm. Transmittance spectrum were converted into an absorbance spectrum using the Beer-Lambert law. E_g value were analyzed with methods tauc's plot. Linear extrapolation $(ah\nu)^2$ against $h\nu$ provide direct transition E_g value 3.1 eV. Photodegradation ability of ZnO:Ag layer performed on *E.coli* bacteria. TPC measurement results were analyzed using the degradation rate graph, C_t (bacteria concentration) against time exposure. The degradation rate values obtained 1.554×10^{-17} (cfu/ml)⁻²(minutes)⁻¹.

Keywords : ZnO:Ag, band gap energy, XRD, Uv-Vis, TPC, degradation rate.

ABSTRAK

Penelitian dibidang teknologi ramah lingkungan menggunakan material fotokatalis dapat menjadi solusi pencemaran lingkungan khususnya kontaminasi bakteri perairan. Material tersebut menyerap energi dari matahari dan membentuk radikal hidroksil yang mampu membunuh bakteri. Zinc oxide memiliki efisiensi fotokatalis yang tinggi dengan E_g 3,3 eV pada kisaran UV - cahaya tampak. ZnO dapat dimodifikasi dengan penambahan perak guna meningkatkan efektivitas maupun sifat anti-bakteri lapisan. Pembuatan lapisan ZnO:Ag 4% dilakukan dengan metode thermal spray coating pada suhu deposisi 250°C dan aneling pada suhu 450 °C. pengukuran XRD dilakukan dengan radiasi CuK α pada panjang gelombang 1,54060 Å dan sudut difraksi pada rentang 20°– 70°. Pola difraksi diidentifikasi menggunakan database (COD) Crystallography Open Database dengan bantuan software QUALX. Terbentuk fasa ZnO (Id 101-1259) dan logam Ag (Id 151-2487) namun terdapat pula fasa perak oksida AgO (Id 150-9488) dan Ag₂O (Id 150-9684). Ukuran kristalit dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer menghasilkan nilai rata-rata 43,46 nm. Sifat optis diukur menggunakan spektrometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 250-800 nm. Spektrum transmitansi lapisan dikonversikan menjadi spektrum absorbansi menggunakan hukum Beer-Lambert. Nilai E_g dianalisis dari spektrum absorbansi dengan metode tauc's plot. Ekstrapolasi linier hubungan $(ah\nu)^2$ terhadap $h\nu$ memberikan nilai E_g transisi langsung 3,1 eV. Pengujian kemampuan fotodegradasi lapisan ZnO:Ag dilakukan pada air persemajaan bakteri *E.coli*. Hasil pengukuran TPC dianalisis laju degradasinya menggunakan grafik hubungan C_t konsentrasi jumlah bakteri terhadap waktu penyinaran. Diperoleh nilai laju degradasi lapisan ZnO:Ag sebesar $1,554 \times 10^{-17}$ (cfu/ml)⁻²(menit)⁻¹.

Kata kunci : ZnO:Ag, energi gap, XRD, Uv-Vis, TPC, laju degradasi.

PENDAHULUAN

Penelitian dibidang teknologi ramah lingkungan telah menerima banyak perhatian selama beberapa dekade terakhir. Hal tersebut merupakan imbas dari keprihatinan terhadap

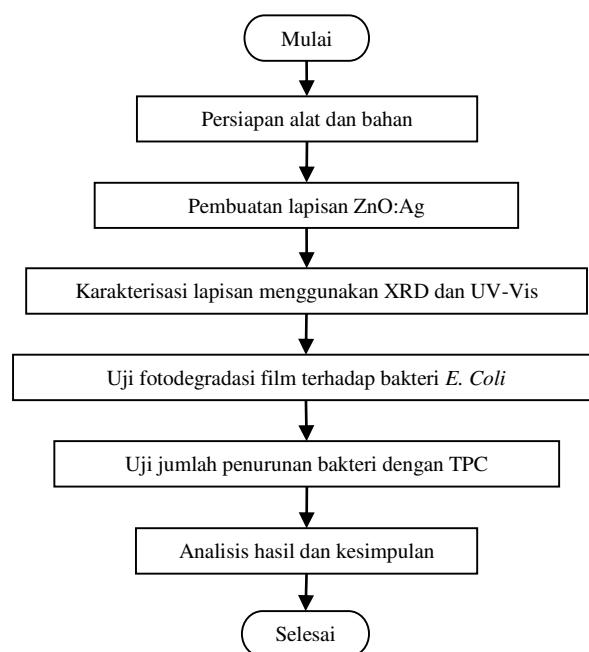
permasalahan lingkungan yang terus tumbuh hingga sekarang. Salah satu teknologi yang menjadi subjek penelitian yang menarik adalah efek fotokatalis. Teknologi tersebut melibatkan penggunaan semikonduktor logam ramah lingkungan (TiO₂, ZnO, SnO₂,

WO₃, dll). Mekanisme pada fotokatalis memanfaatkan energi dari sinar matahari untuk mengaktifkan reaksinya [9]. Semikonduktor logam yang mendapat sorotan lebih dibanding material lain untuk dijadikan penelitian lebih lanjut adalah ZnO. Material tersebut memiliki efisiensi fotokatalis yang tinggi dengan celah pita energi 3,3 eV bersesuaian dengan energi sinar UV hingga cahaya tampak dan dapat dimodifikasi dengan penambahan perak guna meningkatkan efektivitas maupun sifat anti-bakteri lapisan [3]. Perak dapat menghasilkan ion Ag⁺ yang memiliki aktifitas antibakteri dengan level tertinggi dibandingkan dengan logam mulia yang lain [5]. Berdasarkan hasil penelitian mengenai jumlah optimum penambahan perak terhadap aktifitas laju reaksi fotokatalis modifikasi yang paling optimal yaitu dengan penambahan 3% -5% mol Ag, diatas konsentrasi ini menunjukkan penurunan aktifitas fotokatalis [7].

Penelitian ini diarahkan untuk studi mengenai pengaruh efek fotokatalis lapisan ZnO:Ag terhadap laju degradasi bakteri. Salah satu indikator bakteriologis pencemaran kualitas air yang umum digunakan adalah bakteri *escherichia coli*. Pendeposisian lapisan ZnO:Ag 4% pada substrat yang berupa kaca menggunakan metode *thermal spray coating*. Lapisan yang terbentuk dikarakterisasi dengan analisis XRD, selain itu spektrum transmitansi dan juga absorbansi lapisan tersebut dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengujian pengaruh efek fotokatalis dilakukan terhadap sampel yang berupa air persemaian bakteri *E.coli* dengan paparan langsung radiasi sinar matahari. Parameter yang menjadi acuan laju degradasi bakteri adalah hasil uji penghitungan jumlah bakteri (analisis TPC) sebelum dan sesudah pengujian berdasarkan variasi waktu penyinaran selang 30 menit selama 4 jam.

METODE PENELITIAN

Pengerjaan penelitian secara garis besar dilakukan mengikuti tahapan seperti yang ditunjukkan oleh diagram alur penelitian pada Gambar 1. Penumbuhan lapisan ZnO:Ag 4% dilakukan dengan metode *thermal spray coating* menggunakan suhu deposisi 250°C dan *anealing* 450°C. Dimensi substrat (kaca) yaitu 12,5 cm x 7,5 cm dengan ketebalan 1 mm. Pembuatan *sol-gel* dilakukan menggunakan *magnetic heat stirrer* pada suhu 70°C dengan kepekatan 0,3 molar. Komposisi larutan ditunjukkan pada Tabel 1.



Gambar 1 Diagram alur penelitian

Tabel 1 Komposisi Larutan

Bahan	Takaran
C ₃ H ₈ O	60 ml
ZnC ₄ H ₆ O ₄	3,95 gr
AgNO ₃	0,13 gr
C ₂ H ₇ NO	1,08 ml

Pola puncak hasil XRD dari lapisan yang terbentuk pada substrat diidentifikasi menggunakan database *Crystallography Open Database* (COD) dengan bantuan

piranti lunak analisis QUALX. Ukuran kristalit pada lapisan ZnO dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer sesuai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) puncak difraksi yang muncul, yang dituliskan pada persamaan (1),

$$D = \frac{\lambda c_k}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

dengan D adalah ukuran kristalit, β adalah FWHM (*Full Width at Half Maximum*), λ menyatakan panjang gelombang sinar-X ($\text{CuK}\alpha=1,54060 \text{ \AA}$), θ menyatakan sudut Bragg, c_k adalah konstanta Scherrer yang nilainya variatif (untuk bahan oksida = 0,90) [1].

Pengukuran transmitansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis yang dilakukan pada rentang panjang gelombang 250 nm – 800 nm. Spektrum transmitansi dari lapisan dikonversikan ke bentuk spektrum absorbansi menggunakan hukum Beer-Lambert, yang dirumuskan pada persamaan (2). Nilai energi gap dari lapisan dianalisis berdasarkan nilai absorbansinya dengan metode taucs plot yaitu mengplotkan hubungan $(\alpha h\nu)^2$ terhadap $h\nu$, yang dituliskan pada persamaan (3),

$$A = -\ln T \quad (2)$$

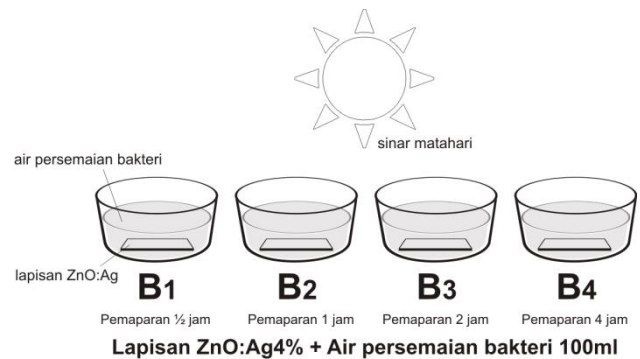
$$(\alpha h\nu) = A_k (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

dengan α adalah koefisien absorpsi, $h\nu$ adalah energi foton (eV) dan A_k adalah suatu konstanta. Koefisien absorpsi α didefinisikan sebagai berikut :

$$\alpha = \frac{2,303 A}{d} \quad (4)$$

dengan A adalah absorbansi, d adalah tebal lapisan. Nilai celah pita energi untuk transisi

langsung didapatkan dengan ekstrapolasi bagian linier dari kurva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ [8].



Gambar 2 Skema pengujian fotodegradasi

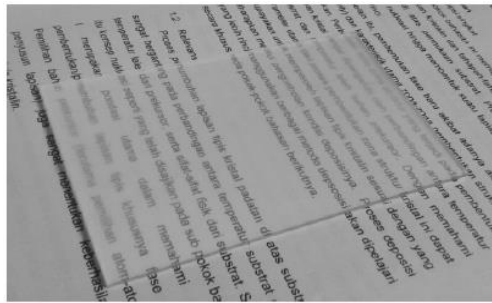
Pengujian kemampuan fotodegradasi dilakukan pada air persemaian bakteri *E.coli*. Pengujian ini divariasikan terhadap waktu penyinaran. B₁ penyinaran selama ½ jam, B₂ penyinaran selama 1 jam, B₃ penyinaran selama 2 jam, B₄ penyinaran selama 4 jam seperti yang ditunjukkan oleh skema pada Gambar 2. Hasil TPC pengujian sampel air persemaian bakteri dianalisis untuk memperoleh nilai laju degradasi dengan grafik hubungan C_t konsentrasi jumlah bakteri terhadap t waktu penyinaran. Persentase degradasi bakteri dapat diperoleh dengan persamaan sebagai berikut :

$$\%Deg = \frac{C_{awal} - C_t}{C_{awal}} \times 100\% \quad (5).$$

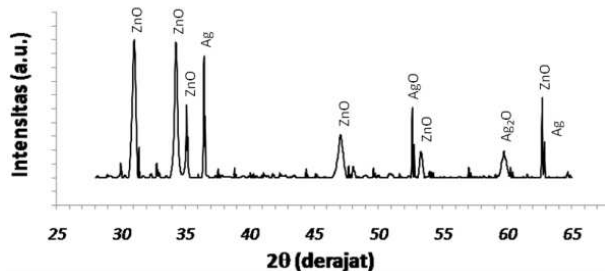
HASIL DAN PEMBAHASAN

Lapisan yang telah terbentuk memiliki karakteristik berwarna putih kusam. Tampilan lapisan ZnO:Ag pada substrat kaca ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil XRD lapisan tersebut terdeteksi memiliki 10 puncak difraksi yang ditunjukkan pada Gambar 4. Puncak-puncak tersebut mewakili

beberapa fasa yang terbentuk pada lapisan. Hasil identifikasi menggunakan database *Crystallography Open Database* (COD) ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 3 Lapisan ZnO:Ag 4%



Gambar 4 Pola XRD lapisan ZnO:Ag 4%

Tabel 2 Data puncak dan fasa

No	2 θ (°)	d(Å)	I (%)	FWHM	Fase
1	31,02	2,88	100,0	0,22	ZnO [1 1 0]
2	34,26	2,62	98,2	0,22	ZnO [0 0 2]
3	35,10	2,56	52,5	0,14	ZnO [1 0 1]
4	36,44	2,46	87,5	0,14	Ag [1 1 1]
5	47,04	1,93	31,2	0,24	ZnO [1 0 2]
6	52,62	1,74	50,7	0,12	AgO [0 2 0]
7	53,28	1,72	18,9	0,26	ZnO [2 -1 0]
8	59,74	1,55	19,2	0,14	Ag ₂ O [2 -1 0]
9	62,70	1,48	57,7	0,12	ZnO [1 0 3]
10	62,88	1,48	25,7	0,10	Ag [2 2 0]

Terbentuk fasa dominan ZnO (COD *Card Id* 101-1259) dan fasa logam Ag (COD *Card Id* 151-2487). Pola puncak XRD lapisan ZnO:Ag 4% menunjukkan struktur kristal ZnO *wurtzite* dengan partikel logam Ag yang melekat sebagai kontak pada lapisan. Hasil identifikasi pada Tabel 2 menunjukkan masih terdapat pula fasa perak oksida AgO (COD *Card Id* 150-9488) dan juga Ag₂O (COD

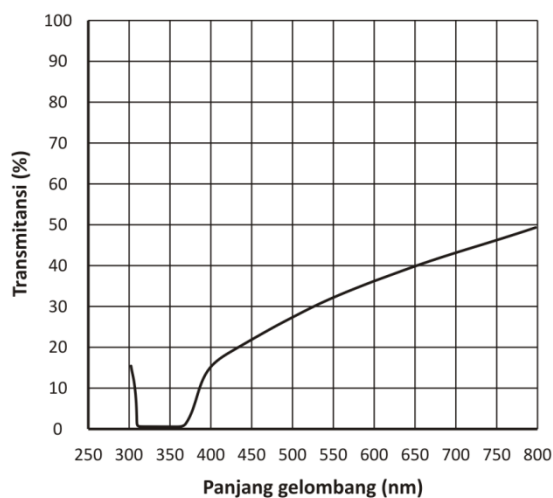
Card Id 150-9684) pada lapisan. Proses oksidasi pada Ag tersebut dimungkinkan terjadi pada saat proses pendinginan di dalam oven *furnace*. Apabila kondisi ruang pemanas didalam *furnace* terdapat sejumlah oksigen yang belum dialirkan keluar, oksigen tersebut dapat mengoksidasi Ag dan membentuk AgO maupun Ag₂O.

Ukuran kristalit dihitung menggunakan persamaan (1). FWHM puncak bidang kristal ZnO dipilih dalam perhitungan ukuran kristalit karena ZnO merupakan material yang lebih dominan pada lapisan. Hasil perhitungan tersebut ditabulasikan pada Tabel 3. Diperoleh nilai rata-rata ukuran kristalit pada lapisan sebesar 43,46 nm.

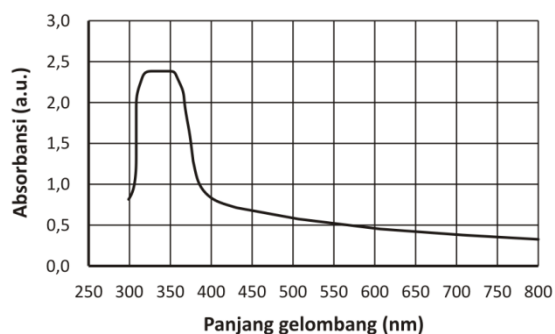
Tabel 3 Analisis ukuran kristalit

Fase	2 θ (derajat)	Cos θ	FWHM (derajat)	Ukuran kristalit (nm)
ZnO	31,02	0,96	0,22	36,36
	34,26	0,96	0,22	36,06
	35,10	0,95	0,14	56,54
	47,04	0,92	0,24	29,28
	62,70	0,85	0,12	59,09
Rata-rata				43,46

Pengukuran sifat optis lapisan ZnO:Ag menggunakan spektrofotometer UV-Vis menghasilkan spektrum transmitansi yang ditunjukkan pada Gambar 5. Spektrum tersebut menunjukkan transmitansi rendah pada cahaya tampak pada kisaran 20% - 50%. Selain itu spektrum transmitansi juga menunjukkan penurunan drastis pada rentang 320 - 380 nm. Spektrum transmitansi dari lapisan dikonversikan menjadi spektrum absorbansi menggunakan hukum Beer-Lambert. Spektrum absorbansi ditunjukkan pada Gambar 6. Karakteristik absorbansi lapisan ZnO:Ag memiliki nilai serapan yang tinggi pada panjang gelombang 320 nm hingga 380 nm. Rentang panjang gelombang tersebut merupakan spektrum dari UV-A.



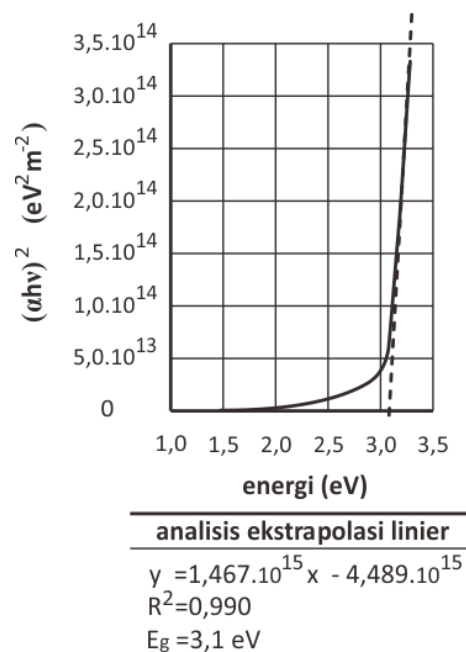
Gambar 5 Spektrum transmitansi lapisan ZnO:Ag 4%



Gambar 6 Spektrum absorbansi lapisan ZnO:Ag 4%

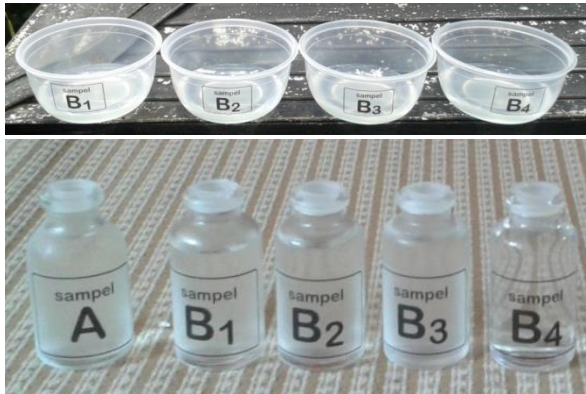
Celah pita energi (E_g) dianalisis menggunakan metode tauc's plot yaitu dengan ekstrapolasi linier dari grafik $(ahv)^2$ sebagai fungsi hv . Grafik analisis tersebut ditunjukkan pada Gambar 7. Ekstrapolasi linier dari kurva ke garis absorbansi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung sebesar 3,1 eV. Nilai E_g tersebut lebih rendah bila dibandingkan dengan beberapa referensi E_g ZnO yaitu 3,3 eV [2] dan juga 3,37 eV [6]. Penurunan nilai E_g pada ZnO:Ag menyebabkan spektrum serapannya bergeser ke kanan menuju panjang gelombang yang lebih lebar. Artinya semakin banyak intensitas radiasi UV dari matahari yang dapat diserap oleh lapisan. Penambahan Ag 4% terbukti mampu menggeser nilai E_g menjadi lebih rendah sesuai dengan hipotesa [7]. Kontak yang terbentuk antara ZnO dengan Ag

mengakibatkan level energi fermi pada ZnO bergeser turun dan level energi fermi pada Ag bergeser naik. Nilai E_g pada sistem ZnO:Ag adalah nilai kesetimbangan dari gabungan level energi pada kedua material tersebut.



Gambar 7 Tauc's plot lapisan ZnO:Ag 4%

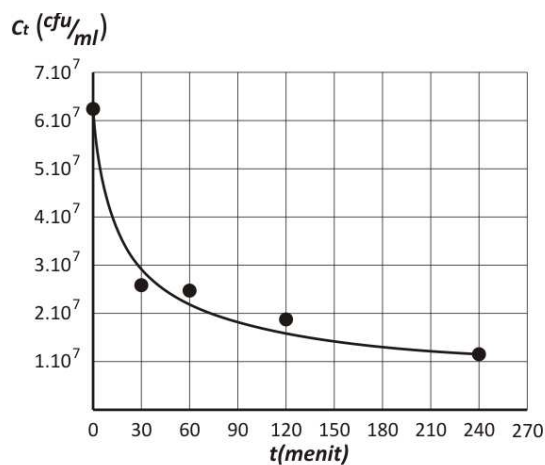
Sampel hasil penyinaran air persemaian bakteri terhadap lama waktu penyinaran ditunjukkan pada Gambar 8. Jumlah bakteri *E.coli* pada sampel ditunjukkan pada Tabel 4. Pengujian fotodegradasi terhadap bakteri menunjukkan adanya penurunan jumlah bakteri *E.coli*. Grafik hubungan jumlah bakteri terhadap lama waktu penyinaran ditunjukkan pada Gambar 9. Nilai degradasi sampel bakteri selama 4 jam penyinaran menunjukkan persentase mencapai 82,02%. Penurunan jumlah bakteri tersebut sesuai dengan dasar teori bahwa radikal hidroksil yang dihasilkan ZnO dapat merusak membran *E. coli* sehingga dapat membunuh sel-sel bakteri [10] dan dengan penambahan Ag yang juga bertindak sebagai kontak anti-bakteri, dapat membantu dalam merusak membran sel, protein, DNA, dan organ intraseluler lainnya seperti sistem respirasinya [4].



Gambar 8 Sampel penyinaran air persemaian bakteri

Tabel 4 Nilai degradasi air persemaian bakteri

No	Kode Sampel	Waktu (menit)	TPC (jml/ml)	Degradasi (%)
1	A	0	$6,23 \cdot 10^7$	0,00
2	B1	30	$2,56 \cdot 10^7$	58,91
3	B2	60	$2,45 \cdot 10^7$	60,67
4	B3	120	$1,85 \cdot 10^7$	70,30
5	B4	240	$1,12 \cdot 10^7$	82,02



Gambar 9 Grafik hubungan jumlah bakteri terhadap lama waktu penyinaran

Laju degradasi bakteri dianalisis menggunakan persamaan (6) yang merupakan persamaan reaksi orde-3. Persamaan reaksi tersebut dapat diintegrasikan kedua ruasnya sehingga didapatkan bentuk linier yang dituliskan pada persamaan (9). Nilai C_t adalah jumlah bakteri terhadap waktu, sedangkan t adalah waktu penyinaran.

Persamaan linier tersebut diplotkan dengan hubungan antara $(1/C_t^2)$ terhadap $2t$

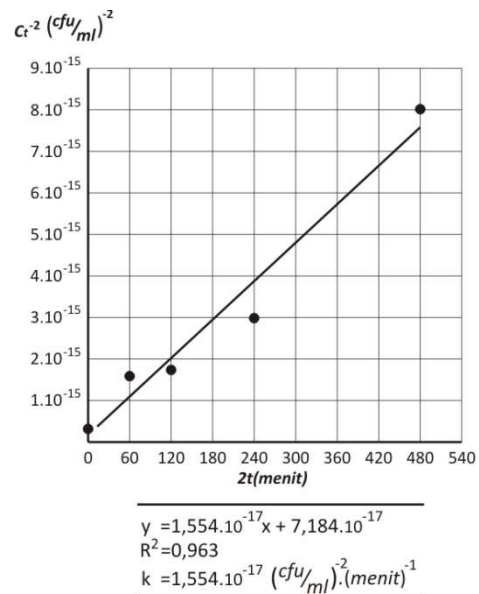
untuk mendapatkan nilai k yaitu laju fotodegradasi degradasi bakteri. Grafik hubungan $(1/C_t^2)$ terhadap $2t$ ditunjukkan pada Gambar 10. Menggunakan metode analisis linier diperoleh nilai laju fotodegradasi pada sampel yang menggunakan ZnO:Ag sebesar $1,554 \times 10^{-17} (\text{cfu/ml})^{-2}(\text{menit})^{-1}$.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (6)$$

$$\frac{dC}{C^3} = -k dt \quad (7)$$

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{C^3} = -k \int_0^t dt \quad (8)$$

$$\frac{1}{C_t^2} = -2kt + \frac{1}{C_0^2} \quad (9)$$

Gambar 10 Grafik hubungan $(1/C_t^2)$ terhadap $2t$

PENUTUP

Hasil dari penelitian yang telah dilakukan memberikan kesimpulan bahwa lapisan ZnO:Ag 4% berhasil dideposisikan dengan metode *thermal spray coating* pada substrat kaca. Perhitungan menggunakan metode tauc's plot menunjukkan celah pita energi lapisan yang terbentuk adalah 3,1 eV. Lapisan tersebut memiliki kemampuan fotodegradasi bakteri *E.coli* sampai 82% selama 4 jam penyinaran dengan laju degradasi $k = 1,554 \times 10^{-17} \text{ (cfu/ml)}^{-2}(\text{menit})^{-1}$.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kementrian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas sebagian pendanaan dalam program Hibah Kompetensi Dikti 2015 yang telah diberikan untuk mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Amrina, Q. H., 2008, *Karakterisasi Difraksi sinar-X dan Scanning Elektron Microscopy (SEM): Sintesa Hidroksiapatit dengan Memanfaatkan Limbah Cangkang Telur*, Institut Pertanian Bogor : Bogor.
- [2]. Callister, W.D., 2007, *Materials Science and Engineering An Introduction*, John Wiley and Sons.
- [3]. Jawetz, 1996, *Mikrobiologi Kedokteran*, Edisi 20, 238 – 240, EGC: Jakarta.
- [4]. Kim, S.H., Lee, H.S., Ryu, D.S., Choi, S.J., dan Lee, D.S., 2011, *Antibacterial Activity of Silver-Nanoparticles Against Staphylococcus aureus and Escherichia coli*, Korean Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol. 39, No. 1, 77–85.
- [5]. Nawaz, M., Han, M.Y., Kim, T., Manzoor, U., dan Amin, M.T., 2012, *Silver Disinfection of Pseudomonas aeruginosa and E.coli in Rooftop Harvested Rainwater for Potable Purposes*, Science of the Total Environment, 431, 20–25.
- [6]. Rusmidah, A., Siew, O.B., 2006, *Photodegeneration of New Methylene Blue N in Aqueous Solution...*, Jurnal Teknologi, 45F, 31-34.
- [7]. Seery, M.K., Georgekutty, R., dan Pillai, S.C., 2008, *A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism*, Journal of Physical Chemistry C Vol. 112 (35), pp 13563–13570, ISSN: 1932-7447.
- [8]. Sujana, M.G., Chattopadhyay, K.K. and Anand, S., 2008, *Characterization and Optical Properties ...*, Applied Surface Science 254, Science Direct, 7405–7409.
- [9]. Thongsuriwong, K., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., 2013, *Structure, Morphology, Photocatalytic And Antibacterial Activities Of ZnO Thin Films Prepared By Sol–Gel Dip-Coating Method*, Advanced Powder Technology Vol.24, pp. 275–280
- [10]. Wang, C., Liu, L.L, Zhang, A.T, Xie P., Lu, J.J., dan Zou, X.T., 2012, *Antibacterial effects of zinc oxide nanoparticles on Escherichia coli K88*, African Journal of Biotechnology Vol. 11(44), pp. 10248-10254, ISSN: 1684–5315.

